O gęstości i cieple topliwości lodu.

Przez

Ignacego Zakrzewskiego.

Z 1-ną ryciną w tekscie.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 4 kwietnia 1892; referent czł. Witkowski).

Pewna określona ilość ciepła W, wprowadzona do kalorymetru Bunsena, zmienia objętość jego zawartości o wielkość, dającą się obliczyć z ciężaru wessanej rtęci P_r wedle wzoru

$$P_r = \frac{W}{C_l}\left(\frac{D_r}{D_l} - \frac{D_r}{D_w}\right), \qquad (1)$$

w którym D_r D_l i D_w oznaczają gęstości rtęci lodu i wody przy 0°C a C_l ciepło topliwości lodu. Przyjmijmy, że W równa się jednostce i że znamy wielkości po prawej stronie równania, wtedy byłoby P_r — w tym razie równe μ, rtęciowemu równoważnikowi kalorymetrycznemu tejże jednostki ciepła,— wielkością stałą i niezmienną pod warunkiem, że gęstość lodu w kalorymetrze i jego ciepło topliwości są istotnie w każdym przyrządzie stałe i niezmienne z biegiem czasu. Obie te wielkości były bardzo niedokładnie wyznaczone aż do czasu, kiedy Bunsen swój kalorymetr zbudował; on zmierzył je dopiero znacznie ściślej [1]). Do wyznaczenia gęstości lodu obmyślił on nową metodę, za której pomocą

[1]) Bunsen. Pogg. Ann. 141. 1871.

daje się osiągnąć nadzwyczajna dokładność pomiaru i otrzymał 0,91674 gr/cm^3, jako gęstość lodu przy temperaturze 0°C, ciepło zaś topliwości tegoż obliczył ze wzoru (1), wprowadzając do kalorymetru znaną ilość ciepła W, i uważając odpowiadające jej P_r. Tą drogą uzyskał 80,025 śr. gr. st/ gr. Wstawiwszy obie te liczby we wzór (1), jako też D_w = 0,99987, D = 13,5953, W = 1, otrzymujemy μ = 15,41 mgr.

Jednakowoż otrzymujemy też μ bezpośrednio przy każdem kalibrowaniu kalorymetru, dzieląc ciężar wessanej rtęci przez wprowadzoną do przyrządu i z góry znaną ilość ciepła, ale liczby uzyskane w ten sposób przez rozmaitych badaczy nie zgadzają się dokładnie ani z powyższą liczbą, ani pomiędzy sobą, jak to wskazuje następujące zestawienie: Schuller i Wartha [1]) znaleźli 15,44 mgr.; Than [2]) 15,42; Velten [3]) 15,45 do 15,50; ja [4]) otzymałem 15,57 (jako średnią wartości 15,56 do 15,58) a wreszcie Staub [5]) podaje nawet 15,26. Liczby te różnią się zbyt wiele od siebie, i zdaje się, iż nie podobna różnic tak znacznych przypisywać samym tylko błędom przypadkowym w pomiarach starannie wykonanych. Bardziej prawdopodobnem wydaje się, że założenie stałości D_l lub C_l lub też obu tych wielkości, w istocie się nie sprawdza. Wiemy, że ciepło topliwości lodu zmienia się z ciśnieniem, pod którem następuje zmiana stanu skupienia; zmiana jednak ta musi być wedle teoryi, w obec możliwie tu występujących różnic ciśnienia, znikająco małą. Nie jest jednak niemożliwem, że zależy też ono od gęstości i budowy krystalicznej lodu. Co się tyczy gęstości, to już pomiary Bunsena wskazywałyby, że nie bez wpływu na nią może być temperatura, wśród której woda ma zamarzać, widzimy z nich bowiem, że gęstość okazuje się tem większa, im niższą była ta temperatura, chociaż lód utworzony pozostawał następnie przez dłuższy czas (do 12 godzin) w temperaturze 0°C.

Należałoby też tu zapewne uwzględnić szczególną zmianę, zachodzącą z biegiem czasu w wyglądaniu lodu w kalorymetrze, którą wszyscy niemal badacze spostrzegali. Według badań R. Emdena [6]) zdaje się niewątpliwem, że mamy tu do czynienia z jakąś zmianą w ugrupowaniu drobin lodu, zmianą jego budowy krystalicznej. Czy i o ile to-

---

[1]) Schuller i Wartha. Wied. Ann. 2. 1877.

[2]) Than. Wied. Ann. 13 i 14. 1881.

[3]) Velten. Wied. Ann. 21. 1884

[4]) Zakrzewski. Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie t. XXIII. 1891.

[5]) Staub. Inaug. Dissert. Zurich. 1890.

[6]) R. Emden. Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. 33. 1892.

warzyszą jej zmiany gęstosci, na to mogą dać odpowiedź tylko doświadczenia, szczegółowo w tym celu urządzone.

Wreszcie należy zauważyć, że współczynnik kalorymetryczny zależy w wysokim stopniu od możliwej zmiany gęstości lodu i to daleko więcej, niż od procentowo równej zmiany ciepła topliwości, co wykazują oba stosunki:

$$\frac{\partial \mu}{\partial C_l} = -\frac{1}{C_l^2}\left(\frac{D_r}{D_l} - \frac{D_r}{D_w}\right) = 0{,}000193 \qquad (2)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial D_l} = -\frac{1}{C_l}\frac{D_r}{D_l^2} = -0{\cdot}202. \qquad (3)$$

Z tych liczb widzimy, że dokładność, którą osiągnął Bunsen w oznaczeniu gęstości lodu, jest jeszcze za mała dla dostatecznie ścisłego obliczenia μ; różnice pomiędzy pojedynczymi pomiarami jego sięgają bowiem do 0,00015, a więc niepewność w obliczeniu μ dochodziłaby do 0,03 miligrama.

Przystępuję obecnie do opisu kilku pomiarów gęstości lodu, w których ulepszyłem metodę mierzenia o tyle, że wyniki uzyskane wykazują zupełnie wystarczającą zgodność.

Ulepszenia, które wprowadziłem, streszczają się w tem, że po pierwsze, ciężar przyrządu szklanego i rtęci zamykającej w nim wodę, jest znacznie mniejszy, w skutek czego można tę wodę daleko dokładniej odważyć; powtóre, unika sie niepewnego zamykania rtęci zatyczką korkową i użycia węża gumowego przy napełnianiu przyrządu wodą wygotowaną, które może dać powód do nieznacznego zanieczyszczenia wody; potrzecie wreszcie, zamrażanie wody w termostacie pozwala temperaturę dowolnie regulować i jej stałość kontrolować. Przyrząd sam przedstawiony jest na Fig. 1 *a* i *b*. Cienkościenna rurka szklana *m* około 14 cm. długa, a 1,5 do 1,8 cm. szeroka, zasklepiona u jednego końca, przylutowana jest drugim do wązkiej (1 mm.) rurki włosowatej, zgiętej na razie dwukrotnie pod prostym kątem, tak jak w rysunku liniami kropkowanemi zaznaczono. Ogrzawszy ją z lekka wprowadza się do niej przez wessanie parę cm^3. rtęci i około $^1/_3$ objętości wody destylowanej; następnie ustawiwszy przyrząd pionowo końcem *n* ku dołowi, zanurza

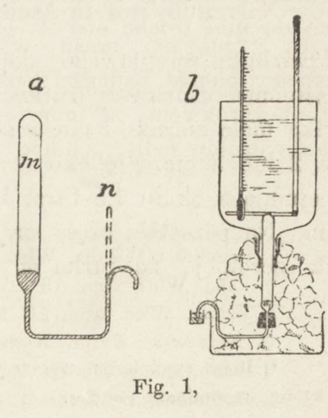


Fig. 1,

się ten koniec we wrzącej wodzie destylowanej i doprowadza wodę w *m* zawartą do gwałtownego wrzenia. Skoro niemal wszystka woda wyparowała, odstawiałem płomień na bok; wśród ostygania napełnia się rurka *m* wodą dobrze wygotowaną. Jeżeli się okazało, że w rurce włosowatej pozostały jeszcze ślady powietrza, powtarzałem gotowanie, potem oziębiałem naczynie wraz z wodą o kilka stopni poniżej temperatury otoczenia, przyczem koniec *n* zawsze jeszcze zanurzał się we wrzącej wodzie, a wreszcie ustawiałem przyrząd w pozycyi Fig. 1 *a*. Rtęć zamykała teraz zupełnie pewną ilość wygotowanej wody; przez lekkie ogrzewanie usuwałem wodę pozostałą poniżej rtęci z rurki włosowatej, osuszałem a wreszcie zginałem w sposób wskazany na rysunku końcem *n* ku dołowi. Trzykrotne ważenie najpierw próżnego naczynia, potem wraz z rtęcią wessaną, a wreszcie po napełnieniu wodą daje ciężar wody i rtęci zawartej w przyrządzie. Aby próżną jeszcze część rurki włosowatej również rtęcią wypełnić, ogrzewałem wodę dopóty, aż rtęć zaczęła wypływać końcem *n*, który w tej chwili zanurzałem w naczyńko, zawierające odważoną ilość rtęci. Następnie otaczałem cały przyrząd czystym, drobno utłuczonym lodem i pozostawiałem dla zupełnego ostygnięcia przez godzinę w spokoju; przekonałem się jednak poprzednio przez kilkakrotne ważenie naczyńka z rtęcią, że ciężar jego już po upływie pół godziny przestaje się zmieniać, a więc że przyrząd wraz z wodą przyjął temperaturę 0°C [1]).

Woda, dobrze wygotowana i zamknięta prawie nieruchomo w czystem naczyniu szklanem, podlega, jak wiadomo, bardzo znacznemu przeziębieniu; aby jednak przecież doprowadzić ją do zamarzania przy temperaturze, o ile można, blizkiej zera, trzeba było wdrożyć ten proces przez utworzenie małej grudki lodu u górnego końca rurki *m*. Osiągałem to w ten sposób, że nasuwałem na ten koniec krótką i nieco obszerniejszą rurkę szklaną, uszczelnioną pierścieniem gumowym, nalewałem do niej trochę eteru i oziębiałem go, wrzucając kawałeczki stałego bezwodnika węglowego dopóty, aż woda w *m* zaczęła zamarzać. Następnie, usunąwszy rurkę z eterem, obtapiałem powstały lód tak, że tylko małe ziarnko z niego pozostawało i wsuwałem górną część rurki *m* na 2 lub 3 cm. głęboko w termostat Fig. 1 *b*. Jestto flaszka szklana, obejmująca około 1,5 litra, której dno odjąłem, a szyjkę krótko obciąłem. Na pozostałą część szyjki nasunięty jest kawałek rurki gumowej, tak szerokiej, że rurka *m* zamyka ją szczelnie, ale daje się jeszcze

---

[1]) Ilość rtęci teraz wessaną uwzględniałem, naturalnie obliczając poprawkę, o której wspominam poniżej.

z miernem tarciem przesuwać. W tym termostacie znajduje się mieszanina mrożąca z wody, soli kuchennej i bardzo drobno utłuczonego lodu, mieszadło poruszane motorkiem wodnym około 30 razy na minutę i termometr Beckmana z podziałką na 0,01°C, którego punkt zerowy przed pomiarem starannie oznaczyłem. Przy pewnej wprawie i staranności można godzinami utrzymywać temperaturę mieszaniny prawie zupełnie niezmienną, dorzucając do niej w miarę potrzeby po trosze soli lub lodu. W jednym n. p. pomiarze, przy którym zamarzało około 28 gr. wody przy temperaturze — 0,7°C nie wynosiły odchylenia jej od średniej w ciągu przeszło 7 godzin więcej niż 0,005°C. Zamarzanie postępowało bardzo powoli, ale regularnie od ścian rurki ku jej osi, około której tworzył się mniej lub więcej tępy stożek, zwrócony wierzchołkiem ku górze. Stopniowo wsuwałem rurkę m coraz głębiej w termostat, przyczem naturalnie dolna jej część otoczona była lodem, aż wreszcie wszystka woda zamarzła, tworząc przejrzysty i czysty jak kryształ walec lodowy. O ukończeniu zamarzania przekonywałem się w ten sposób, że wynurzałem koniec n z podstawionego naczyńka i uważałem wyciekające kropelki rtęci; gdy przynajmniej przez pół godziny nie można już było dostrzedz ani śladu przybywania, zastępowałem ostatnie naczyńko z rtęcią nowem, również zwężonem, usuwałem mieszaninę mrożącą z termostatu, topiłem lód w przyrządzie promieniowaniem płomienia gazowego, a wreszcie otaczałem całość ponownie czystym lodem i pozostawiałem dla wyrównania się temperatury przez godzinę w spokoju.

Przyrost ciężaru poprzedniego naczyńka i ubytek ostatniego różniły się zazwyczaj zaledwie o parę miligramów; do obliczania brałem z nich średnią, przyczem należało uwzględnić drobną poprawkę, wynikającą ze zmiany objętości rurki m i pozostającej w niej rtęci, przy uważanej, różnej od zera temperaturze T. Gęstość lodu przy tej temperaturze oblicza się wedle wzoru:

$$D_l = \frac{P_w D_w D_r}{D_r P_w + P_r D_w}, \tag{4}$$

w którym P_w i P_r przedstawiają ciężar wody, mającej zamarzać i rtęci wypartej względnie wessanej, a inne znaki mają wyżej już podane znaczenia.

Wszelkie ważenia wykonywałem ciężarkami normalnymi i redukowałem do próżni.

Wyniki pomiarów zawiera następująca tablica:

Nr.	P_w.	P_r.	T.	D_l.
1.	23,81562 gr.	29,37579 gr.	— 0,705°C	0,916710 gr/cm³
2.	13,57495 „	16,74360 „	— 0,700 „	0,916713 „
3.	15,00401 „	18,51421 „	— 0,699 „	0,916708 „
4.	15,00401 „	18,44422 „	— 4,720 „	0,916995 „

Średnia z pomiarów 1—3 daje jako gęstość lodu przy temperaturze — 0,701°C 0,916710, z liczby tej i wyniku pomiaru 4 oblicza się współczynnik rozszerzalności sześciennej jako 0,000071, a ztąd gęstość przy temp. 0°C : $D_o = D_T(1-\alpha T) =$

0,916660 gr/cm³.

Współczynnik rozszerzalności lodu, znaleziony tą drogą, jest znacznie mniejszy od zwykle przytaczanych. Uwzględniając jednak z jednej strony bardzo znaczną czułość i wiarygodność zastosowanej tu metody, w przeciwstawieniu do dość niepewnych metod, n. p. Brunnera [1]) i Struvego [2]), z drugiej zaś bardzo nieznaczny wpływ tej liczby na wielkość mierzoną, można, jak sądzę, przytoczoną tu wartość gęstości lodu przy temperaturze 0°C uważać za najprawdopodobniejszą.

Dalsze zbadanie wpływu, który mogą wywrzeć na gęstość lodu okoliczności towarzyszące zamarzaniu, jak n. p. ciśnienie lub niższa temperatura, jakoteż dłuższe pozostawanie lodu w temperaturze bardzo blizkiej 0°C, muszę odłożyć na później. Na podstawie przytoczonych tu pomiarów można się spodziewać, że przy zastosowaniu opisanej metody dadzą się wykryć nawet bardzo drobne zmiany, o ile one w ogóle istnieją.

W końcu zauważyłbym jeszcze, że na podstawie przytoczonych tu uwag wydaje się nieuzasadnionem, używać przy ścisłych pomiarach, wykonywanych w kalorymetrze Bunsena, współczynnika kalorymetrycznego, który wydaje się najprawdopodobniejszym, lecz pochodzi z obcych pomiarów, ale, że należałoby raczej każdym razem wyznaczyć go doświadczalnie dla używanego przyrządu.

---

[1]) Brunner. Pog. Ann. 64. 1845.

[2]) Struve. Pog. Ann. 66. 1845.